

REC'D 24 SEP 2004

WIPO

PCT

PCT/JP 2004/011522

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

04. 8. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 9月19日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-328678  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-328678]

出願人 株式会社荏原製作所  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月10日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川 洋

出証番号 出証特2004-3081635

【書類名】 特許願  
【整理番号】 PEB-0019  
【提出日】 平成15年 9月19日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C25B  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内  
    【氏名】 小樽 直明  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内  
    【氏名】 辻村 学  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000000239  
    【氏名又は名称】 株式会社荏原製作所  
【代理人】  
    【識別番号】 230104019  
    【弁護士】  
    【氏名又は名称】 大野 聖二  
    【電話番号】 03-5521-1530  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100106840  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 森田 耕司  
    【電話番号】 03-5521-1530  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100105991  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 田中 玲子  
    【電話番号】 03-5521-1530  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100114465  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 北野 健  
    【電話番号】 03-5521-1530  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 185396  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

柱状または筒状の基材の側面全体を導電性ダイヤモンドで被覆した電極材料。

【請求項 2】

導電性ダイヤモンドの厚さが  $0.5 \mu\text{m}$  以上である、請求項 1 に記載の電極材料。

【請求項 3】

導電性ダイヤモンドの厚さが  $1 \mu\text{m}$  以上である、請求項 1 に記載の電極材料。

【請求項 4】

請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の 2 以上の電極材料を含む電極材料集合体であって、1 の電極材料が少なくとも 1 つの他の電極材料に電氣的に接触する、電極材料集合体。

【請求項 5】

請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の電極材料および／または請求項 4 に記載の電極材料集合体を備えた電極。

【請求項 6】

電極が液体中で用いられる液中電極である、請求項 5 に記載の電極。

【請求項 7】

請求項 5 または 6 に記載の電極を備えた、液体処理装置。

【請求項 8】

請求項 5 または 6 に記載の電極を用いることを特徴とする、液体の処理方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】液中電極材料

【技術分野】

【0001】

本発明は、柱状または筒状の基材の側面全体を導電性ダイヤモンドで被覆した電極材料、およびそれを備えた電極、さらにその電極を用いた液体処理装置、液体処理方法に関する。

【背景技術】

【0002】

導電性ダイヤモンドを基材表面に膜状に堆積して電極とし、これに通電することによって液中で電気分解を起こし、液を変質することが行われている。これは、導電性ダイヤモンドを電極として用いた場合、水の電気分解を起こすまでの下限電圧を他の電極より著しく高くとれるという性質（広い電位窓）があることに起因している。

【0003】

導電性ダイヤモンドを電極として液中で電気化学反応を起こすことの特徴は、以下の5点、即ち、（1）電位窓が広い、（2）バックグラウンド電流が小さい、（3）物理的、化学的に安定である、（4）酸化還元系に対して電子移動度が低い、（5）電極反応の選択性がある、に要約される（非特許文献1～3参照）。

【0004】

これらの中で（1）については、このダイヤモンドがいわゆる  $sp^3$  カーボンで形成されており、表面の化学種の吸着サイトが著しく少ないことに起因する。このため、水の電気分解の電極として用いるときに生じる過電圧が、水素で1.0V、酸素で1.2Vと高く、電位窓全体では3.5Vにもなるという極めて大きな特徴を有する。例えば、非特許文献2には、他の電極材料と比べた場合のダイヤモンド電極の広い電位窓が示されている。即ち、この電位窓は、例えば白金電極を用いた場合は1.6～2.2V、グラッシーカーボン電極を用いた場合は約2.8Vであるのに対して、ダイヤモンド電極の場合は3.2～3.5Vである。

【0005】

また、（2）については、このダイヤモンドが通常の導電材料と比べてはるかに半導体に近い特性を持ち、表面官能基が少ない構造を有しているため、表面の電気二重層容量が数  $\mu F/cm^2$  と、グラッシーカーボンより2桁も少ない値となっていることに起因する。これは、電気二重層を形成するためのキャリアを電極表面に移動するのに必要な電流密度によって、バックグラウンド電流密度が影響されることによるものである。その結果、高い信号電流/バックグラウンド電流比を得られるので、導電性ダイヤモンドを用いた電極は、例えば酸化還元物質の高感度なセンサや、水溶液中に含まれている金属、生態系物質の微量センサとなりうる。

【0006】

また、（5）については、ダイヤモンド電極を用いることによって、水の酸化や還元が抑制される反面、溶質の酸化還元反応が極めて容易に起こるという選択反応性を実現できるので、この電極は、センサや液処理、液改質等への有用性が高い。そして、特許文献1には、導電性ダイヤモンドを含む陽極を用いて、溶液を電気分解して溶質を酸化する廃水溶質の処理方法が記載されている。

【0007】

さらに、ダイヤモンド被覆に含有させるP型不純物であるホウ素（B）のドーピング量を変えることによって、比抵抗を自由に变化させることができる。CVDダイヤモンド被覆の最大許容濃度の  $10^4$  ppm程度までホウ素をドーピングすることによって、比抵抗を  $10^4 \mu\Omega cm$  程度に低減することができる（非特許文献3、4参照）。また、非特許文献2には、ホウ素のドーピング量を変化させたときの電位窓の変化の例として、0.1 mol/Lの  $Na_2SO_4$  溶液中において、ホウ素導入量が  $10^2$  ppmのときに、5.0V以上の特に広い電位窓が得られることが示されている。

## 【0008】

しかし、導電性ダイヤモンドを電極として用いて、大容量の液体の電気分解や、液中物質の酸化還元処理、分解等を高効率に行うためには、大面積で欠陥のないダイヤモンド表面を確保する必要がある。通常ダイヤモンド被覆電極を作製する場合、図1に示すように導電性基材（金属、または不純物をドーピングした絶縁体）を下地として、この基材表面の少なくとも一部に導電性ダイヤモンドを堆積している。ダイヤモンドによる基材の被覆は、例えば熱フィラメントCVD、マイクロ波CVD等により施工する技術が確立している。そして、本来絶縁体であるダイヤモンドに導電性を付与するために、CVD成膜雰囲気内にホウ素等を含むドーピングガスを導入している。

## 【0009】

しかしながら、大面積の基材に欠陥のない健全性の高いダイヤモンド被覆を形成することは非常に難しく、特に浸食性の高い液体中で電極を用いる場合、欠陥の存在による被覆寿命の低下が著しい。

## 【0010】

特に、一定以上の面積の基材にダイヤモンド膜をCVD法により被覆すると、基材とダイヤモンドの熱膨張係数が著しく異なることによる熱応力の発生によって、一旦形成したダイヤモンド膜が冷却に伴って損傷してしまうという問題がある。

## 【0011】

この欠点を補うために、被覆した小面積のセグメントを多数張り合わせて電極を構成することや、必要以上に被覆厚を増加することにより、欠陥を起源とする被覆の損傷を抑制し、使用寿命を極力長くするように配慮しているが、本質的な対策とはなっていない。

## 【0012】

【特許文献1】特開平7-299467号公報

【非特許文献1】本多謙介、八木一三、藤島昭、触媒、41、4（1999）P. 264

【非特許文献2】本多謙介、清水順也、明電時報、271、2000、No. 2（2000）P.（29）

【非特許文献3】野津他、Electrochemistry、67、4（1999）

【非特許文献4】八木他、表面技術、50、6（1999）

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0013】

本発明の課題は、熱応力によって損傷を受けにくい電極材料、およびその電極材料を用いた電極、液体処理装置、液体処理方法を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0014】

本発明者らは、従来汎用されている平板基材上に膜状ダイヤモンドを堆積する方法とは異なり、柱状または筒状の基材の側面全体を導電性ダイヤモンドで被覆した電極材料を用いることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明は、柱状または筒状の基材の側面全体を導電性ダイヤモンドで被覆した電極材料である。

また、本発明は、上記電極材料を含む電極材料集合体であって、1の電極材料が少なくとも1つの他の電極材料に電氣的に接触する、電極材料集合体である。

さらに、本発明は、上記電極材料および/または電極材料集合体を備えた電極である。

また、本発明は、上記電極を備えた、液体処理装置である。

さらに、本発明は、上記電極を用いることを特徴とする、液体の処理方法である。

## 【発明の効果】

## 【0015】

本発明によれば、高温のプロセスにより導電性ダイヤモンド膜を形成した後、室温まで

冷却しても、熱応力による損傷を受けにくい電極材料を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明に用いる基材の形状としては、導電性ダイヤモンドを側面に被覆できる柱状または筒状であれば特に制限はなく、円柱状、円筒状のもののほか、その断面が楕円形、多角形のものも含まれるが、円柱状、円筒状のものが好ましい。

【0017】

本発明に用いる基材の長手方向の長さは、最終的に作製する電極の形状等により適宜決定されるが、通常は、100～3,000mmのものが用いられる。

【0018】

また、本発明に用いる基材の断面の大きさとしては、最終的に作製する電極の形状等により適宜決定されるが、通常は、断面積で1～10,000mm<sup>2</sup>のものが用いられる。

【0019】

本発明に用いる基材の材質としては、ダイヤモンドを被覆できるものであれば特に制限はないが、例えば、モリブデン、ニオブ、イリジウム、レニウム、タンタル、タングステン、不純物を添加したシリコン等を挙げることができる。この中でも、モリブデンおよびニオブを、好ましい例として挙げることができる。

【0020】

本発明の電極材料のダイヤモンド被覆の厚さとしては、電極に使用した場合にその性能を発揮できるものであれば特に制限はないが、通常0.1～20μmであり、好ましくは、0.5～15μm、より好ましくは、1～10μmである。特に、膜厚が0.5μm、さらに1μm以上の場合には、後述するように、その使用寿命が飛躍的に長くなる。

【0021】

本発明の電極材料を製造する方法としては、基材をダイヤモンドにより被覆できる方法であれば特に制限はないが、導電性を付与するために不純物元素のドーピングを実施しやすい低圧合成法が好ましい。即ち、低圧合成法の利点として、ガス原料中に所望の不純物を含むガスを配合することによって、生成するダイヤモンド中に不純物元素をドーピングすることが容易に出来る。これによって、本来絶縁体であるダイヤモンドに導電性を付与することが可能となる。ここで、ドーピングする不純物元素としては、ホウ素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス等を挙げることができ、例えば、P型の導電体を作製する場合は、ホウ素が特に好ましい。また、ドーピングする元素とその割合としては、ダイヤモンドに所望の導電性を付与できる組み合わせであれば特に制限はないが、例えばホウ素の場合は、ダイヤモンドに対して数千～10,000ppmドーピングすることが好ましい。そして、導電性が付与されたダイヤモンドの導電率は、用いる電極の特性に応じて適宜決定されるが、例えば、7,000～20,000S/mのものを挙げることができる。

【0022】

なお、低圧合成法では、例えばメタンと水素の混合ガスを原料として、例えば、圧力20～50Torr、基板温度700～900℃で基板状へのダイヤモンド膜の形成を行うことができる（例えば、大竹尚登、吉川昌範、「気相合成ダイヤモンド」、1995.6、オーム社、p32を参照のこと）。また、低圧合成法では、一般的にダイヤモンド膜の合成と、一旦生成したダイヤモンドが水素ラジカル作用でエッチングされ元の炭化水素状態に戻ってしまう反応が同時に生じていると考えられる。低圧合成法では水素プラズマの挙動がポイントとなっており、これをダイヤモンドの生成に有効に結び付けるため、気相中に2,000℃以上の高温のフィラメントを設ける熱フィラメントCVDと、マイクロ波を付与するマイクロ波プラズマCVDの2つの方法が工業的に成功している。

【0023】

例えば、熱フィラメントCVDでは、熱フィラメントCVD装置のサセプタ上に基材を載置し、CVD操作を行うことによりダイヤモンドで被覆された基材を得ることができる。なお、この場合の基材の材質としては、CVD実行の際の高温に耐えるものが用いられる。

## 【0024】

また、マイクロ波プラズマCVD法を用いる場合の一般的なダイヤモンドの被覆条件の例を、表1に示す。この条件により、被覆速度が $0.1 \sim 10 \mu\text{m/h}$ でダイヤモンドを容易に被覆することができる。

## 【0025】

## 【表1】

表1. マイクロ波プラズマ CVD 法による一般的な  
ダイヤモンド成膜条件

基板温度	600~900°C
メタン濃度	0.1~10% (水素希釈)
圧力	20~120Torr
マイクロ波電力	0.3~5kW
ドーピングガス種 (P 型)	ダイボラン $\text{B}_2\text{H}_6$

## 【0026】

本発明の電極材料集合体は、上記の電極材料同しを電気的に接触させることにより形成することができる。接触の方法としては、電極材料間で電流が流れるものであれば特に制限はないが、例えば、電極材料同しを互いに編み込むこと、または絡ませること等により、電極材料同しを直接接触させる方法が用いられる。電極材料同しを電気的に接触させる他の方法としては、電極材料間に他の導電性物質を挿入し、電極材料同しを間接的に接触させる方法がある。挿入する導電性物質としては、導電性を有するものであれば特に制限はないが、例えば、金属や導電性高分子材料、導電性接着剤、導電性セラミック、炭素等を挙げることができる。なお、ここで挿入する導電性物質としては、電極使用時の接液による劣化・損傷の少ないものが好ましい。

## 【0027】

本発明の液体処理装置は、廃水処理装置等の通常の液体処理装置の電極を、上記の本発明の電極に置き換えることにより得ることができる。そして、本発明の液体処理装置は、通常の方法により使用することができる。

## 【0028】

また、本発明の液体の処理方法としては、実施例において具体的に説明するが、処理する液体に浸漬した本発明の電極に電流を流すことにより、行うことができる。

## 【0029】

以上で述べた本発明の電極材料によって、熱応力によるダイヤモンド膜の損傷を緩和することが可能となる。これを以下の事例を用いて概説する。

## 【0030】

基材の一面だけを被覆する通常のダイヤモンド電極と異なり、柱状、又は筒状基材の側面周囲を被覆することは、基材とダイヤモンド膜の熱膨張差による膜の損傷を回避する上で飛躍的な効果を奏する。例として、図2に示す細長い円柱状基材の周囲をダイヤモンド膜で被覆したモデルを用いて考察する。

## 【0031】

図2のような成膜を800℃以上のCVDで行い、これを常温まで冷却した場合を仮定する。本電極を電気化学的処理用に使用する際、基材からダイヤモンド膜に所要の電力を供給するために、基材は導電性を有することが必要となる。そこで、例えば基材の材料を金属とするとその熱膨張率は $1 \times 10^{-5} / \text{deg}$ のオーダーとなり、ダイヤモンドの熱膨張率と比べて10倍程度以上の値を呈する。したがって、冷却時には金属基材の方が相対的に大きく収縮する。ここで、前述の熱膨張差をさらに厳しくとらえて、ダイヤモンド円筒の熱収縮性は零で、基材だけが冷却に伴って収縮する特性を有するものと仮定する。

【0032】

ここで、モデルとして、ダイヤモンド膜を薄肉の単一円筒と考え、その内部から基材の熱収縮と等価な効果を及ぼす仮想的な負圧を生じたモデルに置換えたと想定し、このときの薄肉円筒に生じる応力を計算する。

【0033】

図2の円筒の内周面に生じる周方向、半径方向、軸方向の応力を夫々 $\sigma_t$ 、 $\sigma_r$ 、 $\sigma_z$ 、内圧を $P$  ( $< 0$ ) とすると材料力学の公式から、3つの応力は次式(1)～(3)で記述される。

【数1】

$$\sigma_t = \frac{r_1^2 P}{r_2^2 - r_1^2} \left( \frac{r_2^2}{r_1^2} + 1 \right) \quad (1)$$

【数2】

$$\sigma_r = -P \quad (2)$$

【数3】

$$\sigma_z = 0 \quad [\because \text{平面応力問題を仮定}] \quad (3)$$

ここで、 $r_1$ 、 $r_2$  はそれぞれ、検討する円筒の内径、外径(図2)とする。後述するが、上式(1)～(3)に於いて、

【数4】

$$|\sigma_t| \gg |\sigma_r|, |\sigma_z| \quad (4)$$

が成り立つので、 $\sigma_t$  だけを強度検討の対象とする。そして、円筒の内外径比、 $R \equiv r_1 / r_2$  を定義する。

式(1)を $R$ で記述すると次式(5)を得る。



【数5】

$$\sigma_t = \frac{1+R^2}{1-R^2} P \quad (5)$$

一方、円筒の内周での半径方向変位  $u_1$  は、材料力学の公式から次式(6)のようになる。

【数6】

$$u_1 = \frac{Pr_1}{E} \left\{ \frac{1+(r_1/r_2)^2}{1-(r_1/r_2)^2} + \frac{1}{m} \right\} \quad (6)$$

ここで、 $E$ 、 $m$ は夫々、ダイヤモンドの縦弾性係数、ポアソン数を示す。

【0034】

一方、元々存在する基材(円柱)の半径方向変位は、基材の熱膨張係数を  $\lambda$ 、冷却による温度差を  $\Delta T$ ℃とすると、 $r_1 \lambda \Delta T$ となる。これは式(6)の  $u_1$  と等しいので次式(7)が成立つ。

【数7】

$$u_1 = -r_1 \lambda \Delta T \quad (7)$$

式(6)、(7)を等置すると  $P$  が求まり、次式(8)が成立つ。

【数8】

$$-P \left( \frac{1+R^2}{1-R^2} + \frac{1}{m} \right) = E \lambda \Delta T \quad (8)$$

結局、式(5) / 式(8)によって周方向応力は次式(9)の形となる。

【数9】

$$\sigma_t = \frac{-R^2 E \lambda \Delta T \left( \frac{1}{R^2} + 1 \right)}{(1-R^2) \left( \frac{1+R^2}{1-R^2} + \frac{1}{m} \right)}$$

$$\therefore \sigma_t = - \frac{(1+R^2) E \lambda \Delta T}{1+R^2 + \frac{1}{m} (1-R^2)} \quad (9)$$

式(9)によって、円筒の破壊強度を支配する周方向応力は円筒の絶対的な大きさにはよらず、内外径比だけの関数で表示することが出来る。

今、基材の金属種を耐熱金属モリブデン(Mo)とすると、その熱膨張係数  $\lambda$  は、 $\lambda = 5.44 \times 10^{-6} / \text{deg}$ 、であり(日本真空技術株式会社「真空ハンドブック」(1985.5) P. 91)、ダイヤモンドの縦弾性係数  $E$  と、ポアソン数  $m$  は、夫々、 $E = 500 \text{ GPa} = 5.1 \times 10^4 \text{ kgf/mm}^2$ 、 $m = 5$ である(吉川昌範、大竹尚登「気相合成ダイヤモンド」(1995.6 オーム社) P. 3)。なお、ダイヤモンド膜の縦

弾性係数Eは膜密度によって変化し、大略800~1,200GPaの範囲に分布する(鈴木秀人、池永勝、「事例で学ぶDLC成膜技術」(2003.5 日刊工業新聞社)P.44)。そして、検討対象のダイヤモンド膜には不純物(ドーピング元素)が大量に含まれ、かつ欠陥を内包することから正確な値の特定は困難だが、ここでは上記の公表文献値より小さく見積り、 $E=500\text{GPa}$ と想定した。

#### 【0035】

温度差 $\Delta T=800^\circ\text{C}$ とすると、内外径比と周方向応力の関係は図3のようになる。図3から明らかなように、 $\sigma_t$ はRの全域にわたって負=圧縮応力であり、 $r_1/r_2$ が増加するにつれて、その絶対値は単調に増加し、 $r_1/r_2$ が1に近づくにつれて $-222\text{kgf/mm}^2$ に漸近する。

#### 【0036】

図3から、図2の円筒厚さtが極端に薄くなっても、周方向応力の絶対値が無制限に増すことはないので、本円筒は熱応力に対し強度的に安定している。

#### 【0037】

また、ダイヤモンドの硬さが7,000~10,000 $\text{kgf/mm}^2$ であり、その圧縮強さは887 $\text{kgf/mm}^2$ (最大1,687 $\text{kgf/mm}^2$ )で(犬塚直夫、澤邊厚仁「ダイヤモンド薄膜」(1987.9 産業図書)P.43)、前述の計算による応力の絶対値( $\leq 222\text{kgf/mm}^2$ )に比べて、極めて大きいので、膜の強度は十分であり、冷却による熱応力に十分耐えることが出来る。以上の結論は、柱状、又は筒状の基材の周囲全体をダイヤモンド膜が連続的、かつ均一に被覆するという膜形態によって初めて可能となったことである。

#### 【0038】

したがって、CVDのように高温のプロセスでダイヤモンド膜を形成し、常温まで冷却したとしても、熱応力によって機械的に膜が損傷を受ける恐れは非常に少ない。

#### 【0039】

これに対して通常の真直、又は平板状の基材表面にダイヤモンドの薄膜を被覆する場合(図4)を考えると、金属基材はその大きな熱膨張率のため、冷却時にダイヤモンド膜の主として長手方向に大きな圧縮作用を及ぼす。しかも、本発明の場合と異なり、膜の長手方向に働く圧縮応力が膜自体の挫屈による損傷、剥離を起こしやすいという大きな欠点がある。特に、膜/基材間の密着力が乏しい場合、この傾向が顕著になると考えられる。

#### 【0040】

図4ではモデルとして、長さl、幅B、厚さtのダイヤモンド薄膜で長方形板の基材を被覆する場合を考える。図4で、冷却によって金属基材が矢印のように長手方向に収縮するので、ダイヤモンド膜には強い圧縮力が働き、基材との密着性が低い場合は、挫屈を生じる。

材料力学の公式による挫屈の限界荷重Fは、次式(10)となる。

#### 【数10】

$$F = \frac{4\pi^2 EI}{l^2} \quad (10)$$

ここで、Iは膜の断面2次モーメントを示す。

式(10)で剥離方向の曲げを考えると、 $I = Bt^3/12$ となるので次式(11)が成立つ。

【数11】

$$F = \frac{4\pi^2 EBt^3}{12l^2} \quad (11)$$

ここで一例として、8インチウエハと同程度の大きさを考えて、図4で $l=200\text{ mm}$ 、 $B=50\text{ mm}$ 、 $t=20\text{ }\mu\text{ m}=2\times 10^{-2}\text{ mm}$ 、 $E=5.1\times 10^4\text{ kgf/mm}^2$ とし、これらを式(11)に代入すると、 $F=1.68\times 10^{-3}\text{ kgf}$ となる。即ち、当然のことながら、限界荷重 $F$ は、極めて小さい値となる。基材の材料を前述と同様 $\text{Mo}$ とし、材料の厚さ $h=1\text{ mm}$ 、温度差 $\Delta T=800^\circ\text{C}$ とし、熱収縮による歪を補償するために必要な荷重を $F^*$ とすると、 $F^*=\lambda\Delta T\cdot E_M\cdot h\cdot B$ であり、

$$F^* \doteq 5.44\times 10^{-6}/\text{deg}\times 800\times 3.34\times 10^4\times 1\times 50 \\ =7.268\text{ kgf}\text{となる。}$$

但し、 $E_M$ は $\text{Mo}$ の縦弾性係数で

$E_M=3.27\times 10^{11}\text{ N/m}^2=3.34\times 10^4\text{ kgf/mm}^2$ である(日本真空技術株式会社「真空ハンドブック」(1985.5)P.93)。

【0041】

したがって、図4の導電性ダイヤモンド膜は、 $\text{Mo}$ 基材の収縮歪と等しい値( $=800\times 5.44\times 10^{-6}\doteq 0.4\%$ )に対応する著しく大きな圧縮力を受けるので、膜の密着力が少しでも弱いところがあれば、そこから挫屈に類似した変形を生じ、剥離や膜自体の損傷を容易に起こすこととなる。また、膜に不均一な応力を生じたまま、液中に浸漬した状態で長期間使用することによって、膜内部への液の浸入や電気化学的な浸食作用を受ける危険性が非常に高くなると推察される。この結果、使用環境で時間の経過に伴って膜の損傷を生じることが危惧される。

【0042】

然るに、本発明の形態をとることによって、前述のように膜の機械的な損傷や長期使用中の液による浸食・劣化の危険性は大幅に低減し、構造健全性は格段に改善される。

【実施例1】

【0043】

&lt;電極材料の製造&gt;

直径 $10\text{ mm}\times$ 長さ $300\text{ mm}$ の $\text{Mo}$ 製の丸棒を基材として、マイクロ波プラズマCVD法により、厚さ $10\text{ }\mu\text{ m}$ の導電性ダイヤモンドを被覆し、電極材料を得た(図8(a))。この際の反応条件は、基板温度 $800^\circ\text{C}$ 、反応ガスとして $\text{H}_2$ 中2%の $\text{CH}_4$ および0.35%の $\text{B}_2\text{H}_6$ を用い、圧力 $50\text{ Torr}$ 、反応時間2.5hで、マイクロ波出力 $0.5\text{ kW}$ とした。

【実施例2】

【0044】

&lt;電極の製造&gt;

実施例1で得た電極材料を、9個用い、支持部材によってこれらを集合させ、電極材料集合体とし、これを電極とした。

【実施例3】

【0045】

&lt;液体処理装置の作製&gt;

実施例2で得た電極を用い、図6に示すプロセスフローを有する液体処理装置を作製した。

【実施例4】

【0046】

&lt;染色廃水の処理&gt;

実施例3で作製した液体処理装置を用い、染色廃水の脱色実験を行った。なお、脱色は

、完全な有機物の分解除去とは異なり、溶質の共役二重結合の開裂によって十分その効果が上がることがわかっている。

【0047】

図7は、本発明による染色廃液の吸光度の経時的な変化の状況を、波長スペクトラムの形で示している。

【0048】

本実験で用いた染色廃液は、実プラントの凝集槽からのオーバーフロー液をサンプリング採取したもの（初期透視度4.6以下、COD365mg/L、pH6.9）で、浮遊物を伴って、赤褐色を呈していた。

【0049】

本処理では電解操作を最大30minまで行っており、これによって廃水の色調は初期の赤褐色から徐々に薄くなり、20minの処理でほとんど完全に脱色されている。

【0050】

なお、図7に示す電解処理は、液の単位容積当りの投入電力量を4Ah/Lとした場合を示している。因に極板間電圧は8V程度になっているので、液量1m<sup>3</sup>当りの積算電力量に換算すると32kWhとなり、電力料金は320円程度と、効率よく脱色されていることがわかる。

【実施例5】

【0051】

<膜厚の経時的挙動の評価>

寿命評価として、実施例2で得た電極に通常値の20倍に当たる1A/cm<sup>2</sup>の電流密度となる条件（加速条件）で通電し、染色廃水を連続供給して電解処理を行ったときの膜の厚さの減少、及び損傷状況を測定した。

【0052】

比較例として、本発明の電極に替え、図8(b)に示す厚さ1mm×幅100mm×長さ300mmの長方形の平板からなる電極を3枚、用いた。基材を被覆する導電性ダイヤモンド膜の厚さは、実施例、比較例ともに10μmで、夫々の電極表面積の合計は、848cm<sup>2</sup>、900cm<sup>2</sup>と、互いにほぼ等しくしている。結果を図9に示す。

【0053】

図9から明らかなように、本発明の電極では30,000h以上の使用寿命（外挿値）を有すると推測されるのに対し、比較例では減肉が急速に生じており、しかも1,400hで膜損傷（剥離）を起こしたため、不適と判断される。

【実施例6】

【0054】

<膜厚と使用寿命の測定>

前述のように、本発明によれば膜の厚さが極端に薄くなっても、周方向応力の増加分は小さいので、膜が機械的に損傷する危険性は極めて低い。然しながら発明者らの実験によって、膜厚が一定以下に薄い場合、液中電極としての膜の使用寿命が短くなる弊害を生じる場合のあることがわかって来た。

【0055】

具体的には、膜厚が1μm未満、さらに0.5μm未満になると、処理対象の廃液が高濃度の場合や、電流密度の高い場合に、膜の使用寿命が10日程度以下となる場合がある。これは電解液による膜の浸食・劣化、又は活発な電気化学反応によって多量に生じたOHラジカルによる、ダイヤモンド膜自体の酸化反応に起因すると考えられる。図5は、本発明の電極を用いて実施例4と同様の廃液処理を行うにあたり、導電性ダイヤモンドの初期膜厚を0.2μmおよび1μmとしたときの経時的な膜厚減少挙動の比較を示す。

【0056】

図5で明らかなように、通常の廃液処理条件下で用いた場合、初期膜厚1μmのものであれば、供試1,000h後でも0.02μm未満の厚さの減少しか観察されない。他方、初

期膜厚  $0.2\ \mu\text{m}$  では、せいぜい 700 h 程度の供用で、全厚さが消耗すると推測され、使用寿命が著しく短くなる。これは、膜の厚さが、必要な限度より薄い結果、成膜時に不可避免的に生じる構造的な欠陥の影響によって直接的に液の浸食（活発に発生する OH ラジカルによる攻撃や腐食による損傷・劣化）を受けることが要因と考えられる。

【0057】

一方、膜厚  $1\ \mu\text{m}$  の場合、被覆厚さが十分あることから、欠陥による開口部が、その後の成膜によって被覆・修復されてしまうので、欠陥が閉じた形となる。その結果、供用中の周囲液による浸食を受ける可能性が極端に低下するためと考えられる。そこで膜の最小厚さを、大略  $0.5\ \mu\text{m}$ 、さらに  $1\ \mu\text{m}$  以上にすることが好ましい。

【図面の簡単な説明】

【0058】

【図1】図1は、基材への導電性ダイヤモンド被覆を示す概念図である。

【図2】図2は、本発明の電極材料の形状を示す図である。

【図3】図3は、円筒の内外径比と周方向の熱応力を示す図である。

【図4】図4は、平板の電極を示す図である。

【図5】図5は、膜厚の経時変化を示す図である。

【図6】図6は、本発明の液体の処理方法のプロセスフローを示す図である。

【図7】図7は、脱色の状況を示す図である。

【図8】図8は、(a) 本発明および (b) 比較例の電極を示す図である。

【図9】図9は、本発明の電極と平板電極との加速条件での経時的膜厚減少の比較を示す図である。

【書類名】 図面

【図 1】

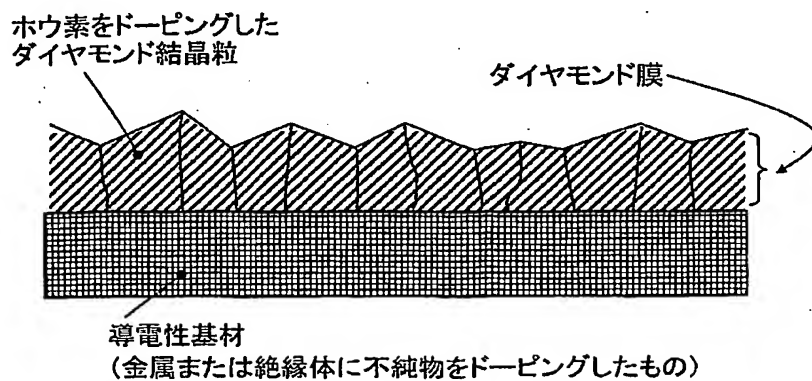


図1. 基材への導電性ダイヤモンド成膜(概念図)

【図 2】

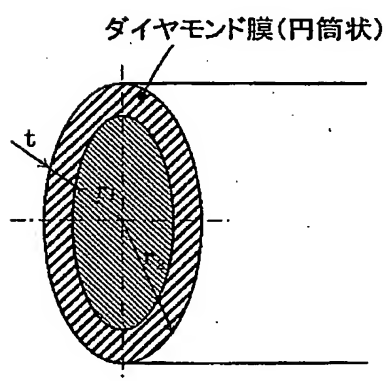


図2. 細長い円柱状の基材周囲を  
ダイヤモンド膜で被覆

【図 3】

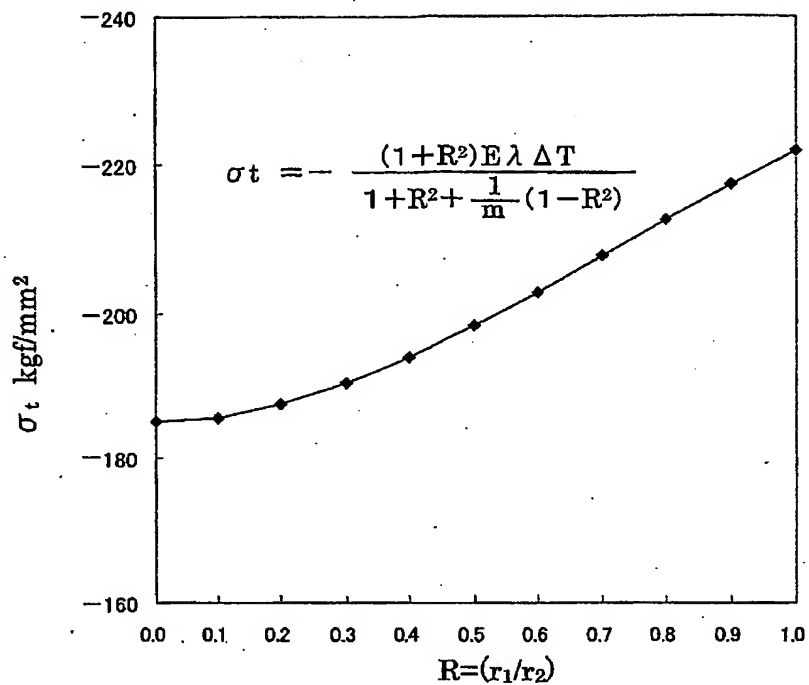


図3. 円筒の内外径比( $r_1/r_2$ )と周方向の熱応力( $\sigma_t$ ) (内周上)

【図 4】

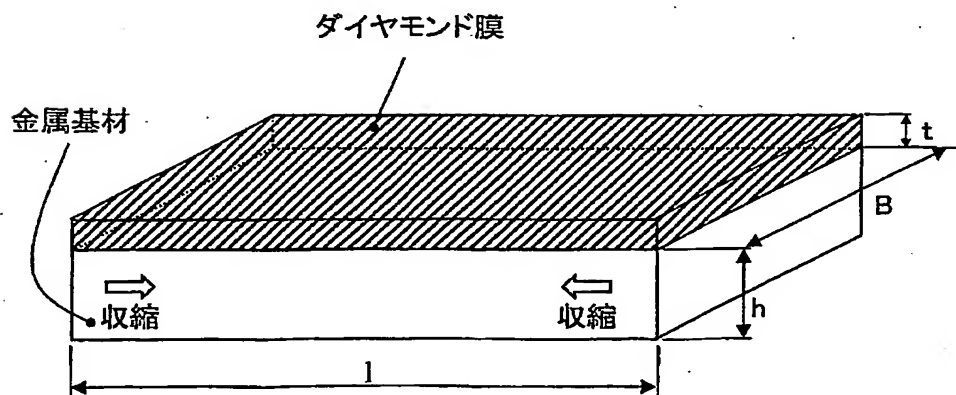


図4. 厚さに対して直角方向に長いダイヤモンド膜

【図 5】

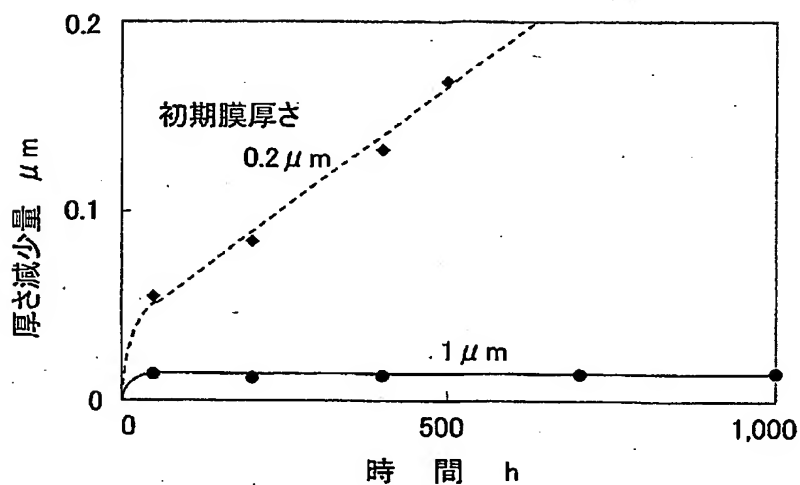


図5. 廃液処理に於ける、導電性ダイヤモンド膜電極（本発明による）の供用時間に伴う膜厚変化（初期膜厚さ変化）

【図 6】

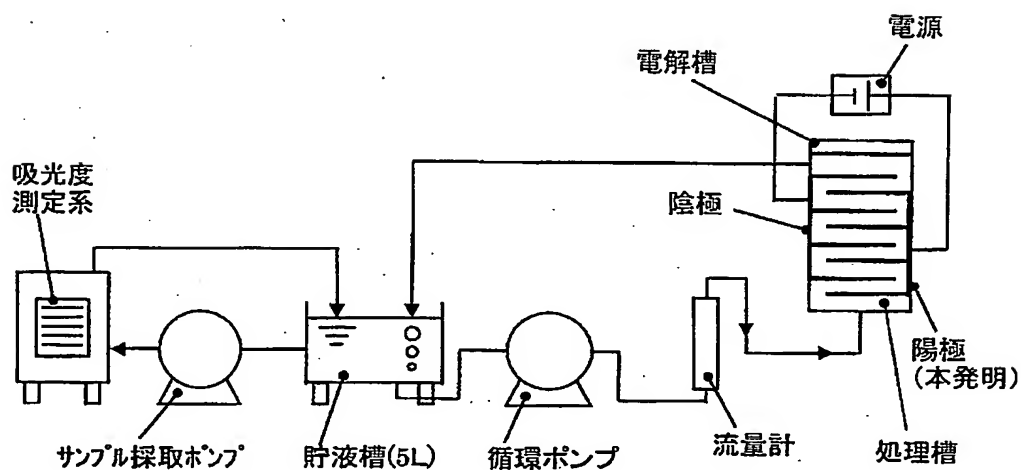


図6. 実験装置のプロセスフロー系統



【図 7】

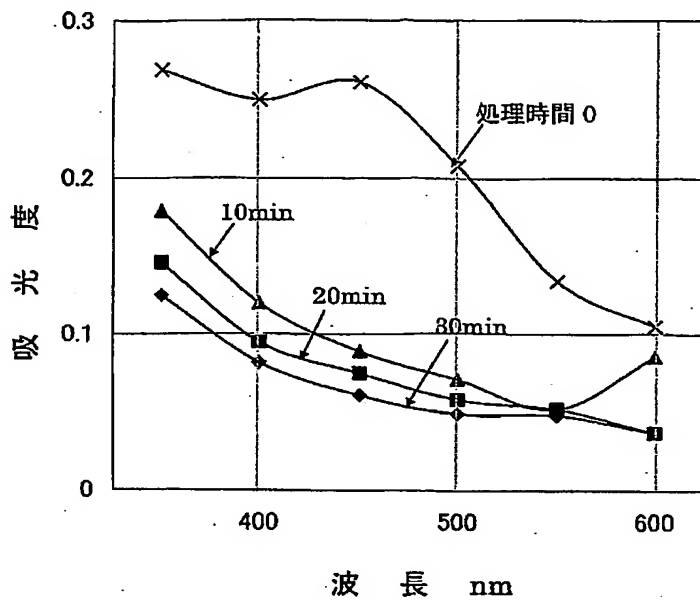


図7. 凝集槽オーバフロー水の電気化学処理による脱色の状況

【図 8】

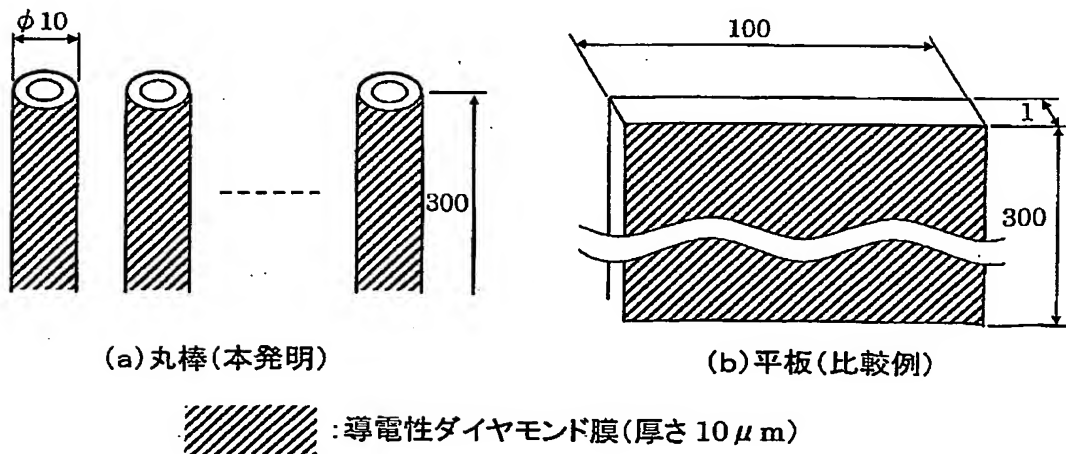


図8. 電極の形状 (単位 mm)

【図9】

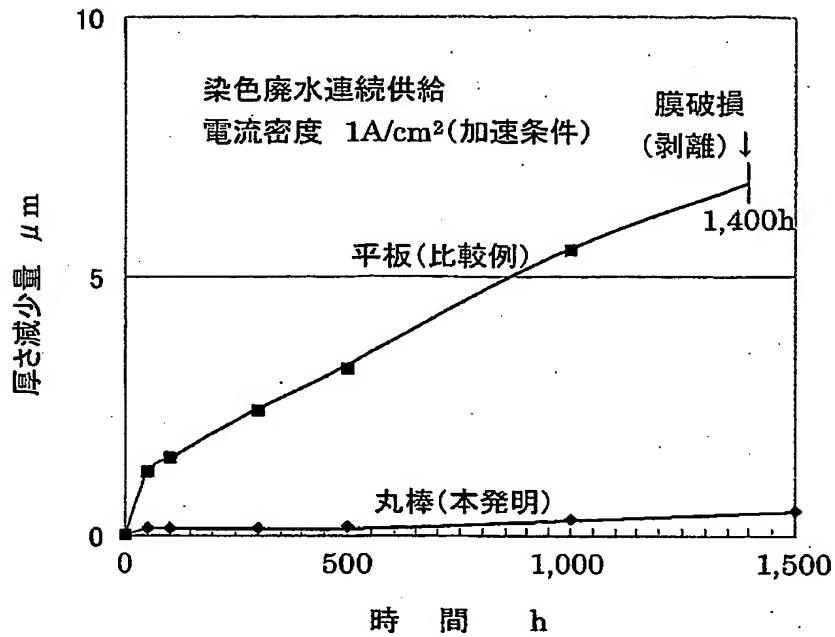


図9. 電極形状による膜厚の経時的減少挙動の比較  
(加速試験)

## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 熱応力によって損傷を受けにくい電極材料、およびその電極材料を用いた電極、液体処理装置、液体処理方法を提供する。

【解決手段】 柱状または筒状の基材の側面全体を導電性ダイヤモンドで被覆した電極材料を用いる。本発明によれば、高温のプロセスにより導電性ダイヤモンド膜を形成し、室温まで冷却しても、熱応力による損傷を受けにくい電極材料を得ることができる。これにより、従来から用いられている平板の導電性ダイヤモンド被覆電極と比べ、熱応力に強く、液体処理に用いた場合でも、使用寿命が非常に長い電極を得ることができる。また、導電性ダイヤモンド膜の厚さを、 $0.5\mu\text{m}$ 以上、さらに $1\mu\text{m}$ 以上とすることにより、使用寿命を増すことができる。

【選択図】 図 2

特願 2003-328678

出願人履歴情報

識別番号

[000000239]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都大田区羽田旭町11番1号

氏名

株式会社荏原製作所